

REC'D	10 NOV 1999
WIPO	PCT



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

Die Wolff Walsrode AG in Walsrode/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Hochglänzende flexible mehrschichtige Folie mit Außenschicht aus Polyamid enthaltend nanodispersen Füllstoff"

am 16. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol B 32 B 27/34 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 30. Juli 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Weihmayr

Aktenzeichen: 198 47 845.3

**Hochglänzende flexible mehrschichtige Folie mit Außenschicht aus Polyamid
enthaltend nanodispersen Füllstoff**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine flexible, mehrschichtige Folie mit einer Außenschicht im wesentlichen aus Polyamid, das zwischen 0,1 und 3,0 % eines nanodispersen Füllstoffs enthält und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid ohne einen solchen Füllstoff. Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie ist auf Flach- und Blasfolienanlagen herstellbar und zeichnet sich durch einen hervor-
10 ragenden Glanz und eine gute Transparenz bei gleichzeitig hoher Zähigkeit, Durchstichfestigkeit und Flexibilität aus. Die mehrschichtige Folie ist mit einer geeigneten Siegelschicht auf gängigen Form-Füll-Siegel-Verpackungsmaschinen problemlos und mit hohen Abpackgeschwindigkeiten zu verarbeiten. Die hergestellten Packungen sind optisch attraktiv und widerstandsfähig gegen mechanische Bean-
15 spruchung. Die Erfindung umfaßt auch die Verwendung der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie als Packmittel, insbesondere für die Verpackung von Lebensmitteln sowie die Verwendung als thermogeformte Folie. Unter einem nanodispersen Füllstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung wird dabei ein Füllstoff verstanden, dessen kleinste, in der Dispersion eine starre Einheit bildende Teilchen im zahlenge-
20 wichteten Mittel aller Teilchen in wenigstens einer, für jedes Teilchen beliebig wählbaren Richtung eine Ausdehnung von nicht mehr als 100 nm aufweisen

Verderbliche Lebensmittel erfordern eine gasdichte, sauerstoffsperrende, mechanisch belastbare Verpackung mit ansprechenden optischen Eigenschaften. Eine solche
25 Folie muß sich daneben auf Verpackungsmaschinen üblicher Bauart problemlos verarbeiten lassen.

Entsprechende Füllgüter werden zu einem großen Teil auf Form-Füll-Siegel- oder Schlauchbeutelmaschinen verpackt. Schlauchbeutelmaschinen formen aus einer
30 kontinuierlich zulaufenden Folie einen Schlauch, führen das Füllgut darin ein und trennen nach einer sich daran anschließenden allseitigen Heißversiegelung der Folie

um das Füllgut einen aus einem durchgehenden Folienabschnitt beutelförmig gebildeten, mit dem Gut gefüllten, Container vom zulaufenden Schlauchende ab. Der genannte Container wird im folgenden als Schlauchbeutel bezeichnet. Daneben kommen Thermoform-Füll-Siegelmaschinen als Verpackungsmaschinen zum Einsatz. Hier werden aus einer thermogeformten, d.h. tiefgezogenen, Muldenfolie und einer glatt zulaufenden Deckelfolie Muldenverpackungen hergestellt. Beide Folien werden nach Tiefzug und Applikation des Füllguts in die so hergestellte Mulde miteinander durch Heißsiegelung zu einem geschlossenen Container verbunden. Die Funktionsweise solcher Maschinen sowie der Aufbau auf solchen Maschinen bevorzugt verarbeiteter Folien ist beispielsweise in The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology (Hrg. M. Bakker, D. Eckroth; John Wiley & Sons, 1986) sowie in Nentwig (Joachim Nentwig: Kunststoff-Folien, Carl Hanser Verlag 1994, München) beschrieben.

Das Füllgut erfordert in vielen Fällen einen möglichst geringen Austausch der in der Verpackung enthaltenen Atmosphäre mit der die Packung umgebenden Luft. So kann etwa im Falle sauerstoffempfindlicher Füllgüter das Innere der Packung mit einer sauerstoffarm modifizierten Atmosphäre ausgestattet sein. Ebenso kann aber auch das Eindringen von Wasserdampf bei feuchteempfindlichen Gütern nachteilig sein. Zur Aufrechterhaltung der gewünschten Atmosphärenbedingungen muß die Verpackungsfolie daher einerseits eine hohe Diffusionsbarriere gegenüber solchermaßen unerwünschten Gasen darstellen, andererseits darf die Verpackung aber auch keine makroskopischen Undichtigkeiten, etwa Poren, aufweisen, die einen konvektiven Luftstrom in die Verpackung hinein bzw. aus der Verpackung heraus zulassen.

Aus ökonomischen Gründen sind in allen Fällen hohe Maschinenlaufgeschwindigkeiten notwendig. Dies stellt besondere Anforderungen an die verwendete flexible Verpackungsfolie. Eine wesentliche Voraussetzung für hohe Abpackgeschwindigkeiten auf Verpackungsmaschinen ist eine hohe Temperaturbeständigkeit der eingesetzten Folie. Bei einem Heißsiegelvorgang wird ein heißes Siegelwerkzeug an die Außenschicht der Verpackungsfolie angelegt, um die Folie zunächst zu erwärmen

und die erwärmte Folie unter Druck mit der zu versiegelnden Gegenfolie fest zu verschmelzen. Da die Erwärmung der Folie in Verpackungsmaschinen üblicher Bauart durch Wärmeleitung von der erwärmten Außenschicht hin zur innenliegenden und daher vom Siegelwerkzeug nicht erreichbaren Siegelschicht erfolgt, wird beim Heißsiegelvorgang die gesamte Folie und insbesondere die siegelseitenabgewandte Außenschicht stark erwärmt. Um den Lauf der Folie durch die Verpackungsmaschine und das Ablösen der Folie vom Siegelwerkzeug nicht zu behindern, muß die Außenschicht der Folie daher auch bei höheren Temperaturen eine hohe Gleitfähigkeit behalten. Eine wichtige Anforderung an flexible Verpackungsfolien ist daher eine gute Gleitfähigkeit auch bei hohen Temperaturen.

Üblicherweise werden die auf oben beschriebene Weise hergestellten Beutel oder Muldenverpackungen zum Transport in einer größeren Anzahl von Packungen enthaltenden Transportverpackung zusammengefaßt. Ein typisches Beispiel einer solchen Transportverpackung ist ein aus Pappe gefertigter Karton. Das Einfüllen der Packungen in die Transportverpackung sowie der eigentliche Transport üben eine hohe Beanspruchung auf die Verpackungsfolie aus.

Die Packungen bilden in vielen Fällen Falten und Knicke. Durch Erschütterungen beim Einpacken in die Transportverpackung sowie während des Transports wird die Folie wiederholt durch Kräfte beansprucht, die über stoßartigen mechanischen Kontakt zur Innenseite der Transportverpackung oder innerhalb der Transportverpackung zu benachbarten Packungen übertragen werden. Dabei stellt ein solcher Kontakt im Bereich einer Knickfalte eine besondere Beanspruchung dar. So kann es nach einer gewissen Anzahl solcher Stöße zu einem lokalen Bruch der Folie in der Knickfalte kommen. Es bildet sich auf diese Weise eine Pore, die über die Ermöglichung von Luftaustausch und, dadurch bedingt, einem Verderb des Füllguts zu einem Versagen der Verpackung führen kann. Der Widerstand, der von einer Folie einer derartigen Beanspruchung entgegengebracht wird, soll im folgenden als Knickbruchfestigkeit bezeichnet werden und läßt sich beispielsweise nach dem im Zu-

sammenhang mit der Charakterisierung der erfindungsgemäßen Beispiele definierten Meßprinzip quantifizieren.

Im Falle von durch Tiefzug hergestellten Verpackungen kommt es, wenn eine solche
5 Packung zum besseren Schutz des Füllguts gegen Verderb evakuiert wird, zur
Bildung von Falten durch Anpassung der ausgeformten Muldenfolie an die Kontur
des Füllguts. Durch die Evakuierung wird eine solche Falte mit einer hohen Kraft be-
aufschlägt, die zur Ausbildung eines scharfen Knicks im Bereich der Falte führt.
Unter ungünstigen Umständen kann es auch zur Überlagerung zweier oder mehrerer
10 in unterschiedlichen Richtungen über die Packungsoberfläche verlaufender Falten
kommen. In diesen Bereichen tritt durch die hohe mechanische Beanspruchung eben-
falls häufig ein Versagen der Folie durch Knickbruch auf.

Eine wesentliche Voraussetzung für hohe Abpackgeschwindigkeiten ist auch eine
15 hohe Gleitfähigkeit der Außenseite der eingesetzten Folie bei Umgebungstemperatur
sowohl gegen sich selbst wie gegen Metall. So werden häufig die geformten Behälter
unmittelbar nach Verlassen der Verpackungsmaschine auf Rutschen und Förder-
bändern weitertransportiert, um in einer nächsten Station in einer Transportver-
packung zusammengefaßt zu werden. Die Rutschen, auf denen die Muldenver-
20 packungen beispielsweise vom höhergelegenen Förderband der Verpackungsmaschine
auf ein tieferliegendes von der Maschine wegführendes Förderband transferiert
werden, sind üblicherweise aus oberflächlich bearbeitetem Edelstahl ausgeführt. Je
nach Neigung und Oberflächenrauigkeit einer solchen Rutsche kann dort ein
Blocken der Packungen auftreten. In solchen Fällen stauen sich an dieser Stelle die
25 nachfolgenden Packungen auf und zwingen zu einer Unterbrechung des Abpackvor-
gangs. Beim Einfüllen in die Transportverpackung selbst werden die einzelnen
Packungen von Hand in dichter Packung neben- und übereinandergelegt. Bei diesem
Vorgang ist es wichtig, daß die Packungen, insbesondere unter Einwirkung von
Druck, äußerlich leicht gegeneinander verschiebbar sind. Weisen die Packungen hin-
30 gegen eine erhöhte Reibung und dadurch einen merklichen Widerstand gegenüber

einer solchen Verschiebung auf, so kann sich der Einpackvorgang in die Transportverpackung verzögern und damit die gesamte Abpackgeschwindigkeit herabsetzen.

5 Eine weitere wichtige Anforderung an Folien für oben genannte Verpackungszwecke ist ein attraktives optisches Erscheinungsbild. Verpackungen in transparenten Folien dienen im Regelfall neben einem Schutz des Füllgutes im oben beschriebenen Sinne auch der Präsentation des enthaltenen Produkts im Verkaufsbereich. Hier ist ein hoher Glanz sowie eine möglichst geringe Trübung der Verpackungsfolie von großer Bedeutung.

10 Werden Füllgüter mit festen, insbesondere scharfkantigen, Bestandteilen verpackt, so ergibt sich als wesentliche zusätzliche Anforderung ein im folgenden auch als Durchstichfestigkeit bezeichneter hoher Widerstand gegenüber dem Durchstich solcher Füllgutsegmente durch die Verpackungsfolie. Ein geeignetes Meßverfahren für die
15 Durchstichfestigkeit ist im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Beispielen beschrieben.

Der Aufbau von heißsiegelbaren, flexiblen und hochbeanspruchbaren mehrschichtige Folien für die Verpackung von verderblichen Lebensmitteln und ähnlichen Gütern
20 nach dem Stand der Technik wird im folgenden dargestellt.

Für die Beschreibung der in den einzelnen Schichten enthaltenen Polymere gilt die Übereinkunft, daß, wenn nicht anderweitig kenntlich gemacht, Kurzzeichen für Kunststoffe nach DIN 7728 bzw. ISO 1043-1987 (E) verwendet werden.

25 Die Abkürzung HV bedeutet „Haftvermittler“ und bezeichnet ein Polymer oder eine Polymermischung, die primär der Verbindung zweier benachbarter Schichten dient.

Bei mehrschichtigen Aufbauten wird die Schichtenfolge durch eine Aneinanderreihung der Kurzzeichen der Polymere der entsprechenden Schichten oder anderweitig erläuterten Symbole, voneinander getrennt durch doppelte Schrägstriche,
30

wiedergegeben. Die Seite der Siegelschicht ist dabei stets rechts. Dabei kann auch nur ein Teil der gesamten, die Folie ausmachenden, Schichtenfolge angegeben werden. In diesen Fällen ist ebenfalls die Seite der Siegelschicht stets rechts und nicht angegebene Schichten oder Kombinationen von Schichten durch drei Punkte, ..., kenntlich gemacht. Mischungen aus unterschiedlichen Polymeren werden durch das Kennzeichen + sowie die Zusammenfassung der Komponenten in Klammern, (), kenntlich gemacht. Gegebenenfalls können hier zusätzlich Angaben zur prozentualen Zusammensetzung gemacht werden. Wenn nicht anders angegeben handelt es sich in solchen Fällen stets um Gewichtsanteile, die auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind. So beschreibt beispielsweise der Ausdruck ...//PA//EVOH//...//(PE-LD+PE-LLD)//d einen Aufbau mit einer nicht spezifizierten Außenschicht oder außenliegenden Schichtenfolge, gefolgt von einer im wesentlichen aus Polyamid bestehenden Schicht, gefolgt von einer im wesentlichen aus Ethylen/Vinylalkohol-Copolymerisat (EVOH) bestehenden Schicht, gefolgt von einer nicht spezifizierten Schicht oder Schichtenfolge, gefolgt von einer Schicht, die eine Mischung aus Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) und einem Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisat (PE-LLD) umfaßt, sowie einer mit d näher zu spezifizierenden, auf der Siegelseite folgenden Schicht.

Die Angabe von Schmelzpunkten bezieht sich im folgenden auf den nach ASTM 3418 mit DSC-Analyse (Differential Scanning Calorimetry Analyse) bestimmten Wert.

Üblicherweise sind flexible Folien zur Verpackung von Lebensmitteln mehrschichtig aufgebaut und enthalten eine oder mehrere Schichten aus Polyamid (PA) oder Mischungen mit Polyamid. Als Polyamid wird überwiegend PA6, d.h. Polycaprolactam, eingesetzt. Es kommen, insbesondere für Spezialanwendungen mit hohen Anforderungen, aber auch andere PA-Typen zum Einsatz. Die polyamidhaltigen Schichten verleihen der Folie eine hohe mechanische Stabilität und insbesondere eine hohe Durchstichfestigkeit bei Raumtemperatur und üblichen Gebrauchstemperaturen sowie die für die meisten verderblichen Lebensmittel, wie beispielsweise Fleischpro-

dukte, notwendige Sauerstoffbarriere. Bei Erwärmung erlauben sie für den Einsatz in Tiefziehverpackungen eine thermische Verformung der Folie zu einer Mulde.

Die oben genannten Eigenschaften „Knickbruchfestigkeit“ und „hohe Durchstichfestigkeit“ werden auch in mehrschichtigen Folien am besten durch Verwendung von Polyamid erreicht. Andere Polymere führen entweder zu einer zu hohen Steifigkeit der Folie, beispielsweise bei Verwendung von Polyester, oder verleihen der Folie nicht die für den Fall der hochbeanspruchten Verpackung von Lebensmitteln notwendige Festigkeit, etwa bei Verwendung von Polypropylen. So wird das gesamte Eigenschaftsbild für sowohl Knickbruchfestigkeit als auch Durchstichfestigkeit auch bei Mehrschichtige Folien maßgeblich durch das verwendete Polyamid beeinflusst.

Bei außenliegender Polyamidschicht bestimmt deren Zusammensetzung zusätzlich die Gleitfähigkeit der Folie und die Temperaturbeständigkeit beim Heißsiegelvorgang.

Erfahrungsgemäß läßt sich eine hohe Knickbruchfestigkeit durch die Verwendung von Polyamiden mit niedriger Kristallinität erzielen. Die geringe Kristallisationsneigung wiederum läßt sich durch sterisch behindernde Moleküle über eine Copolymerisation erreichen. Dies gilt für rein aliphatische Systeme wie etwa PA 6/66 oder für Copolymerisate aus aliphatischen Elementen mit aromatischen Bestandteilen wie beispielsweise PA 6/6I oder PA 6/6T. Ein zu hoher Anteil von aromatischen Gruppen führt andererseits auf eine ebenfalls sterisch bedingte Versprödung des Materials und damit einhergehend eine signifikante Verringerung der Knickbruchfestigkeit. Eine geringe Kristallinität kann aber auch durch eine schnelle Abkühlung des Polyamids aus dem geschmolzenen Zustand erfolgen. Auf diese Weise wird die Polyamidstruktur im amorphen Zustand der Schmelze eingefroren, ohne daß es zur Ausbildung von sphärolithischen Kristallen kommen kann.

Die Durchstichfestigkeit nimmt mit der Dicke der Polyamidschicht bzw. -schichten zu. Eine hohe Durchstichfestigkeit läßt sich bei flexiblen Folien nur über ein zäh-

duktilen Materialverhalten erreichen. Eine hohe Durchstichfestigkeit lässt sich bei steiferen und spröderen Materialien, die für den Einsatz als flexible Folie für die Verpackung von Lebensmitteln, wie oben dargelegt, nicht in Frage kommen, alternativ aber auch durch eine sehr steife Einstellung des Materials erzielen. Als günstige

5 Polyamide erweisen sich dabei besonders hochmolekulare Polyamide sowie Polyamide mit einem hohen Amidgruppenanteil. Eine Reduktion der Kristallinität durch die oben genannten Maßnahmen verschiebt den Charakter des Polyamids von einem steifen und spröden Material hin zu einem weichen und flexiblen Stoff und verbessert so auch die Durchstichfestigkeit.

10

Die optischen Eigenschaften einer mehrschichtigen Folie werden ebenfalls in hohem Maße vom verwendeten Polyamid beeinflusst. Dies gilt insbesondere in solchen Fällen, in denen die Außenschicht der Folie eine Polyamidschicht darstellt. Dieser Fall ist für die vorliegende Anwendung aufgrund der guten Heißversiegelbarkeit und

15 der hohen Kratzfestigkeit notwendig gegeben.

20

Im Falle einer im Flachfolienverfahren hergestellten Folie können dieser durch eine schnelle Abkühlung auf der Gießwalze gute optische Eigenschaften verliehen werden. Die polyamidischen Schichten werden durch die schnelle Abkühlung in einem amorphen Zustand abgeschreckt, der bekanntermaßen durch eine hohe Transparenz und einen hohen Glanz gekennzeichnet ist.

25

Für mit dem Blasfolienverfahren gefertigte Folien ist diese Maßnahme nicht möglich. Eine Blasfolie wird hergestellt, indem zunächst eine Formmasse in einem Extruder aufgeschmolzen wird, um dann als Schmelze durch eine ringförmige Düse hindurch in Form einer Blase abgezogen zu werden. Dies kann einschichtig oder mehrschichtig in Form einer Coextrusion erfolgen. Genannte Düse kann entweder eine nach oben oder nach unten gerichtete Öffnung aufweisen. Im Falle der Extrusion nach unten ist eine Kühlung mit einem flüssigen Kühlmedium, etwa Wasser, möglich.

30 Eine solche Kühlvorrichtung erfordert jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand. Im Falle der Extrusion nach oben, dies entspricht der standardmäßigen

Ausführung von Blasfolienanlagen, wird die Folienblase mit gasförmigen Medien von außen oder sowohl von innen als auch von außen gekühlt. Eine effektive Kühlung der Folienblase erhöht neben der Transparenz auch den Ausstoß einer solchen Anlage. Hier kommt in der Regel aus der Umgebung angesaugte Luft zum Einsatz. Die Luft kann zwischengekühlt werden. Beschrieben ist daneben die Kühlung der Folienblase mit Hilfgasen, etwa Stickstoff, die mit extrem niedrigen Temperaturen vorgelegt werden können. Sämtliche zusätzliche Kühlmaßnahmen gehen jedoch mit erhöhten Investitions- und Betriebskosten der Blasfolienanlage einher. Die Kühlung hat darüber hinaus Grenzen durch den Wärmeübergang Gas/Polymer.

Eine Verbesserung der Folienoptik läßt sich für beide Herstellverfahren wiederum auch über den Einsatz der oben beschriebenen niedrigkristallinen Polyamide erreichen.

Das gewünschte Eigenschaftsbild einer mehrschichtigen Folie zur Verpackung verderblicher Lebensmittel wird nach dem oben Gesagten in den Punkten „Knickbruchfestigkeit“, „Durchstichfestigkeit“ und „optische Eigenschaften“ durch niedrigkristalline Polyamide verbessert. Niedrigkristalline Polyamide können entweder, mit Einschränkung auf Flachfolien, durch eine schnelle Abkühlung oder durch den Einsatz von Copolyamiden erhalten werden. Beide Wege weisen jedoch erhebliche Nachteile auf.

In einem amorph abgeschreckten Polyamidgefüge findet über einem längeren Zeitraum im Anschluß an die eigentliche Produktion der Folie eine Nachkristallisation statt, wodurch die mehrschichtigen Folien, bedingt durch die mit der Nachkristallisation einhergehende Dimensionsänderung des in der Folie enthaltenen Polyamids, einrollen und/oder mit der Folge von Planlagemängeln auf dem Wickel stark schrumpfen kann und damit für eine Weiterverarbeitung nicht mehr geeignet ist.

Zwar läßt sich das Eigenschaftsbild einer polyamidhaltigen Folie andererseits durch den Einsatz von Copolyamiden in der oben beschriebenen Weise gezielt beeinflussen, doch ist die Verwendung solcher copolymerisierter Polyamide durch ökonomische, anwendungstechnische und fertigungstechnische Faktoren eingeschränkt.

Die genannten, eine hohe Knickbruch- und Durchstichfestigkeit sowie bessere optische Eigenschaften ermöglichenden Copolyamide oder sie enthaltende Mischungen mit Homopolyamiden haben sowohl in der fertigen Folie als auch während des Herstellvorgangs eine sehr hohe Klebeneigung, die für die vorliegende Anwendung aus oben genannten Gründen nicht erwünscht ist.

Ein weiterer Nachteil dieser Copolyamide ist die ebenfalls gegenüber Polyamid 6 sehr hohe Klebeneigung im warmen Zustand. Neben der dadurch bedingt schlechteren Heißsiegelbarkeit kommt es auch zu Problemen bei der Herstellung der Folie. Wird eine Folie mit einem solchen Copolyamid oder einer dieses Copolyamid enthaltenden Mischung beispielsweise im Flachfolienverfahren hergestellt, so läuft sie an verschiedenen Stellen im Prozeß über warmtemperierte Metallwalzen. Dies kann beispielsweise die Gießwalze, die Kühlwalze oder etwa eine Walze im Kaschierwerk sein. Durch die hohe Klebeneigung auf diesen Walzen ist ein leichtes Ablösen der Folie nicht mehr gegeben. Dies führt einerseits zu Planlagemängeln der Folie. Andererseits kann es zu einem Erfassen der Folie durch sich selbst und damit zu Produktionsabbrüchen kommen.

Daneben geht die Verwendung von Copolyamiden stets mit hohen Materialkosten einher.

Die Kontrolle der optischen Eigenschaften gelingt in einem gegenüber dem Einsatz von Copolyamiden deutlich geringerem Maße auch durch Verwendung von Polyamiden, die mit Nukleierungsmitteln ausgerüstet sind. Diese Stoffe dienen auch bei geringer Unterkühlung der Schmelze als Kristallisationskeime, um die herum sich

- beim Erstarrungsvorgang sphärolithische Strukturen bilden. Je nach Dispergierung und Wirksamkeit solcher Keimbildner gelingt so die Ausbildung einer Kristallstruktur mit mehr und feineren Sphärolithen als im nicht nukleierten Polymer auch für den Fall einer langsamen Abkühlung aus der Schmelze heraus wie im Fall der Blasfolienherstellung. Häufig ist jedoch die Beladung der Formmasse mit Keimbildnern durch die lichtstreuenden Eigenschaften der Keimbildner selbst beschränkt. Eine hohe Beladung mit Nukleierungsmittel, die auf eine sehr feinsphärolithische Kristallstruktur führt, bewirkt damit unabhängig vom Kristallgefüge aus sich heraus eine Eintrübung der Formmasse und ist daher unerwünscht. Durch die insgesamt mit dem Einsatz von Keimbildnern einhergehende hohe Kristallinität leidet jedoch auch das Eigenschaftsbild der Folie in den Punkten Knickbruch- und Durchstichfestigkeit. Das durch Verwendung von nukleiertem Polyamid erreichbare Ergebnis ist daher für Folien mit den hier beschriebenen Anforderungen nicht ausreichend.
- Die Zugabe sehr feinkörniger fester Partikel im Größenbereich von unterhalb eines Mikrometers in polymere Matrizen und speziell Polyamide ist ebenfalls seit längerem beschrieben. Solche Systeme werden in erster Linie zur Erhöhung der mechanischen Steifigkeit, der Barriere gegen Gase und der Wärmebeständigkeit sowie zur Verringerung der Zykluszeit etwa beim Spritzgießen, der Entflammbarkeit oder der Feuchtigkeitsaufnahme bei hydrophilen Systemen eingesetzt. Auch Systeme, die im Gegensatz zu oben genannten nukleierten Polyamiden trotz höherdosiertem Zusatz der nanoskaligen Partikel ihre Transparenz beibehalten, sind beschrieben.
- EP 358415 beschreibt eine Formmasse aus einem Polyamidharz mit einem darin gleichmäßig dispergierten Schichtsilikat, wobei die einzelnen Schichten des Schichtsilikats Dicken um 1 nm und Seitenlängen bis hinauf zu 1 µm aufweisen können. Die Schichten liegen in der Polyamidmatrix durch geeigneten Aufschluß separiert vor und weisen Abstände voneinander um 10 nm auf. Mit diesem Material aus Polyamid 6 als Basispolymer hergestellte Formteile wie beispielsweise Folien zeichnen sich gegenüber solchen aus reinem Polyamid 6 durch eine signifikant erhöhte Sauerstoff-

barriere und Steifigkeit aus. Im gleichen Maße nimmt jedoch die Knickbruchfestigkeit merklich ab. Die Gleiteigenschaften werden verbessert. Die Transparenz von einschichtigen amorph abgeschreckten Flachfolien sowie Blasfolien mit Wasserkühlung mit dem Aufbau Polyamidmischung//Haftvermittler//PE-LD bleibt gegenüber reinem Polyamid 6 unverändert. Die verwendeten Aufbauten erreichen damit nicht das für die hier vorliegende Anwendung nötige Eigenschaftsprofil.

WO 9304118 sowie WO 9311190 und WO 9304117 offenbaren Polymer-Nano-Komposits mit ebenfalls plättchenförmigen Partikeln im Dickenbereich von wenigen Nanometern. Insbesondere werden Komposite aus PA6 und Montmorillonit bzw. PA6 und Silikaten beschrieben. Diese Materialien lassen sich zu Folien verarbeiten. Vorteilhaft ist in diesem Fall eine parallele Ausrichtung der plättchenförmigen Partikeln zur Folienoberfläche. Es werden Anwendungen als Monofolie sowie die Möglichkeit, Mehrschichtige Folien herzustellen, beschrieben. Dabei können die aus diesem Material gefertigten Folien optional gereckt werden, um eine noch bessere Orientierung der Nanopartikeln zu erreichen. Vorteile solcher Folien sind gegenüber solchen ohne nanoskalige Partikeln sind eine höhere Steifigkeit, eine höhere Festigkeit im feuchten Zustand, eine bessere Dimensionsstabilität, eine höhere Gasbarriere und eine geringere Wasseraufnahme. Für den hier vorliegenden Anwendungsfall sind solche Folienaufbauten aufgrund der zu hohen Steifigkeit und der damit einhergehenden geringen Knickbruch- und Durchstoßfestigkeit nicht geeignet.

EP 818508 offenbart eine Mischung aus 60 bis 98 % PA MXD6 mit 2 bis 40 % eines aliphatischen Polyamids, das wiederum inorganische Partikeln im Größenbereich von Nanometern enthält. Es werden Mischungen insbesondere mit PA 6 als aliphatischem Polyamid beschrieben. Daneben werden mehrschichtige Folien als daraus herstellbare Formteile beschrieben. Offenbarte Aufbauten enthalten stets die beschriebene Mischung als Innen- und/oder Außenschicht. Es werden auch Strukturen mit genannter Schicht und einer auf der Folienaußenseite befindlichen Schicht mit Nanoteilchen enthaltendem PA 6 beschrieben. Sämtliche genannten Aufbauten weisen als Vorteil eine hohe Sauerstoffbarriere auf, die auch durch eine

Sterilisation nicht beeinträchtigt wird. Im Gegensatz zu Folien mit EVOH als Sauerstoffsperrschicht trüben die dort patentierten Folien durch die Sterilisation nur geringfügig ein. Gegenüber einer Flachfolie aus reinem PA6 weist eine derartige Folie mit dem Aufbau PA 6/(80 % PA MXD6 + 20 % PA 6 mit Nanoteilchen)/PA 6
5 keine nennenswerte Verbesserung der Transparenz auf. Für den hier vorliegenden Anwendungsfall sind solche Strukturen mit einem hohen Anteil von PA MXD6 schon wegen der geringen Knickbruch- und Durchstoßfestigkeit dieses Materials nicht geeignet.

10 EP 810259 beschreibt ebenfalls eine Polyamidformmasse mit nanodispersen Füllstoffen. Durch Zugabe genügend feinteiliger Oxide, Oxihydrate oder Carbonate kann die dort gewünschte Barrierewirkung des Polyamid verbessert werden. Die Teilchen haben bevorzugt einen Durchmesser von weniger als 100 nm. Das Patent beschreibt auch mehrschichtige Folien mit wenigstens einer Schicht aus dieser Formmasse, wo-
15 bei als Intention zur Verwendung genannter Formmasse stets eine Verbesserung der Sauerstoffsperrschicht steht. Die optischen Eigenschaften der daraus geformten Folien verschlechtern sich jedoch gegenüber dem nicht additivierten System. Für die hier vorliegenden Anforderungen ist ein solches System daher nicht geeignet.

20 WO 9801346 beschreibt ebenfalls den Einsatz von nanodispersen Füllstoffen zur Verbesserung der Barriereigenschaften von Polymeren. Die Schrift legt speziell den Aufbau einer transparenten mehrschichtigen Struktur offen, deren Außenschicht ein Polymer mit einem darin zwischen 0,1 und 10 % Anteil dispergierten plättchenförmigen Mineral und einer Partikeldicke von unterhalb 100 nm enthält, wobei genannte
25 Außenschicht auf der zur Mitte der Struktur hin weisenden Seite mit einem Metalloxid belegt ist. Es folgen eine Haftvermittlerschicht und eine weitere, als Siegelschicht dienende, Schicht, die vorzugsweise aus Polyolefinen besteht. Das Polymer der Außenschicht kann ein Polyester oder ein Polyamid sein. Die Struktur zeichnet sich durch eine hohe Sauerstoffbarriere und Festigkeit bei Erhalt der Transparenz aus
30 und ist beispielsweise für die Herstellung von Schlauchbeuteln geeignet.

Diese Struktur umfaßt als festigkeitsbringende Schicht nur die mit das nanodisperse Mineral enthaltende Außenschicht. Eine ähnliche Struktur, jedoch ohne Metalloxidschicht, erweist sich für den hier vorliegenden Anwendungsfall als ungeeignet, weil die Folie durch die Zugabe der nanodispersen Füllstoffe eine deutlich höhere Steifigkeit erhält, im gleichen Maße versprödet und somit insbesondere den Anforderungen in Hinblick auf Knickbruch- und Durchstichfestigkeit deutlich nicht genügt.

Es stellte sich daher die Aufgabe, eine flexible tiefziehfähige mehrschichtige Folie, die für die Verpackung verderblicher Lebensmittel geeignet ist, bereitzustellen, welche zum Schutz des Packungsinhalts eine ausreichend hohe Sauerstoffbarriere gewährleistet und zur optimalen Präsentation des Füllguts einen hohen Glanz und eine hohe Transparenz aufweist. Sie muß für eine gute Verarbeitbarkeit auf Verpackungsmaschinen sowohl bei Umgebungstemperatur als auch bei höheren Temperaturen gegen sich selbst sowie gegen Metall gut gleitfähig sein. Daneben muß die mehrschichtige Folie zum Schutz des Füllguts eine hohe Durchstichfestigkeit sowie eine hohe Knickbruchfestigkeit aufweisen. Die mehrschichtige Folie soll darüberhinaus sowohl auf Blasfolienanlagen als auch auf Flachfolienanlagen üblicher Bauart herstellbar sein.

Erfindungsgemäß gelang dies durch Bereitstellung einer mehrschichtigen Folie mit einer Außenschicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven, wobei der Anteil dieser Schichten aus Polyamid in Summe mindestens 20 % der Dicke der gesamten Folie beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Außenschicht in dem Polyamid dispergierte Partikel enthält, deren kleinste in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Teilchen im zahlengewichteten Mittel aller Teilchen in wenigstens einer, für jedes Teilchen beliebig wählbaren Richtung eine Ausdehnung von nicht mehr als 100 nm aufweisen, wobei der Gewichtsanteil der Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht der die Außenschicht bildenden Zusammensetzung zwischen 0,1 % und 3,0 % liegt und die Dicke der Außenschicht

höchstens 30 % der Gesamtdicke der mehrschichtigen Folie und höchstens 60 % der Gesamtdicke aller Polyamid enthaltenden Schichten beträgt.

5 Vorzugsweise enthält die Außenschicht und jede weitere aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven bestehende Schicht Polyamid aus der Gruppe Polyamid 6, Polyamid 10, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6I, Polyamid 612, Polyamid 6/66, Polyamid 6I/6T, Polyamid MXD6, Polyamid 6/6I, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/IPDI, Copolymeren der diese Polymere bildenden Monomere oder Mischungen dieser Polymere oder Copolymere. Grundsätzlich ein-
10 setzbar, aber weniger bevorzugt sind auch andere aliphatische oder aromatische Homo- und Copolyamide oder Mischungen daraus. In besonders bevorzugter Form enthält die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie in der Außenschicht und jeder weitere aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven bestehende Schicht jeweils mindestens 80 Gew.-% Polyamid 6, bezogen auf das Gesamtgewicht der je-
15 weiligen Schicht. Ganz besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie, bei der die Außenschicht und jede weitere aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven bestehende Schicht außer Polyamid 6 kein weiteres Polyamid enthalten.

20 Die Außenschicht und jede weitere aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven bestehende Schicht der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie können als übliche weitere Additive, die die Funktionalität der Folie verbessern, Gleitmittel, insbesondere Ethylenbisstearylamid, oder Nukleierungsmittel, insbesondere Talkum, oder, vorzugsweise in der Außenschicht, Antiblockmittel, enthalten. Antiblockmittel
25 sind bekannte feste anorganische Partikel, die aus der äußeren Oberfläche der Folie hervortreten und auf diese Weise das Gleitverhalten der Folie verbessern. Hierfür geeignet sind Siliziumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat, Calciumphosphat, Talkum und dergleichen. Bevorzugt kommt daraus Siliciumdioxid zum Einsatz. Wirksame Mengen liegen im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugs-
30 weise 0,1 bis 0,8 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 15 μm , wobei hier Teilchen mit kugelförmiger Gestalt besonders geeignet sind.

Die Dicke der Außenschicht beträgt bevorzugt höchstens 20 % der Gesamtdicke der mehrschichtigen Folie (M) und höchstens 60 % der Gesamtdicke aller Polyamid enthaltenden Schichten.

5

Der Gewichtsanteil der nanoskaligen Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht der die Außenschicht bildenden Zusammensetzung, beträgt vorzugsweise zwischen 0,2 % und 2,0 %. Die Dicke dieser Teilchen ist bevorzugt kleiner als 10 nm. Bevorzugt sind Partikel, deren kleinste in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Teilchen in zwei senkrecht zueinander stehenden, beliebig wählbaren Richtungen jeweils eine Ausdehnung von wenigstens dem Zehnfachen der Ausdehnung der Teilchen in der Richtung mit der geringsten Ausdehnung des aufweisen. Die in der Außenschicht eingesetzten nanoskaligen Partikel sind bevorzugt Schichtsilikate. Diese können ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Phyllosilikate wie vorzugsweise Magnesiumsilikat oder Aluminiumsilikat, sowie Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit, Stevensit, Vermiculit, Halloysit und insbesondere Montmorillonit oder deren synthetische Analoga.

10

15

20

25

30

Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie kann zur Erleichterung der Heißsiegelbarkeit eine Siegelschicht auf der der Außenschicht abgewandten Seite der mehrschichtigen Folie aufweisen. Die Siegelschicht bildet somit die dem Füllgut zugewandte Innenseite der mehrschichtigen Folie. Die Siegelschicht enthält in bevorzugter Form die üblicherweise als Siegelmedium verwendeten Polymere oder Mischungen aus Polymeren aus der Gruppe umfassend Copolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat (E/VA), besonders bevorzugt mit einem Vinylacetat-Gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, von höchstens 20 %, Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Estern wie Butylacrylat oder Ethylacrylat (E/BA bzw. E/EA), Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Carbonsäuren (E/AA, E/MAA), besonders bevorzugt mit einem Gehalt des Carbonsäurecomonomers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, von höchstens 15 %, in noch weiter bevorzugter Form höchstens 8 %, Salze der Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Carbon-

säuren, insbesondere E/MAA, (Ionomere), besonders bevorzugt mit einem Gehalt des Carbonsäurecomonomers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ionomers, von höchstens 15 %, in noch weiter bevorzugter Form höchstens 10 %, Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), besonders bevorzugt in einer Dichte von wenigstens 0,91 g/cm³ und höchstens 0,935 g/cm³, Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen mit wenigstens 3 C-Atomen, beispielsweise Buten, Hexen, Octen, 4-Methyl-1-Penten. Die Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen können mit konventionellen Katalysatoren oder mit Metallocen-Katalysatoren hergestellt sein. Besonders bevorzugt sind daraus Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen mit einer Dichte von wenigstens 0,90 g/cm³ und höchstens 0,94 g/cm³.

Die erfindungsgemäße Folie kann auch eine mehrschichtig ausgeführte Siegelschicht enthalten. So können die oben genannten Polymere etwa zur Kostenoptimierung in einer solchen Weise angeordnet sein, daß die auf der Innenseite der Folie liegende, dem Produkt zugewandte, Einzelschicht sich durch einen besonders frühen Siegelbeginn auszeichnet und die sich zur Folienmitte daran anschließende Einzelschicht erst bei höheren Temperaturen schmilzt, jedoch dafür kostengünstiger ist oder durch eine höhere Schmelzefestigkeit die Produzierbarkeit einer solchen mehrschichtigen Siegelschicht als Blasfolie erst ermöglicht. Es können in der Siegelschicht auch haftvermittelnde Polymere aus den genannten Stoffgruppen oder auf deren Basis hergestellte, etwa mit Anhydrid durch Propfung modifizierte, Polymere zum Einsatz kommen. Beispiele für solche Aufbauten sind die Schichtenfolgen PE-LD//E/VA oder PE-LD//E/AA/Ionomer.

Alle oder einzelne Schichten der Siegelschicht können zusätzlich mit Additiven ausgestattet sein, die die Funktionalität der Folie verbessern. Beispiele sind als Antiblockmittel bekannte feste anorganische Partikel, die aus der äußeren Oberfläche der Siegelschicht hervortreten und auf diese Weise das Gleitverhalten der Folie verbessern. Hierfür geeignet sind Siliziumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat, Calciumphosphat, Talkum und dergleichen. Bevorzugt kommt

daraus Siliciumdioxid zum Einsatz. Wirksame Mengen liegen im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 10 μm , bevorzugt 2 und 5 μm , wobei hier Teilchen mit kugelförmiger Gestalt besonders geeignet sind. In mehrlagigen Siegelschichten werden diese Partikel bevorzugt nur in der äußeren Einzelschicht eingesetzt. Andere Additive, die die Gleitfähigkeit der Innenseite der mehrschichtige Folie, auch in Zusammenwirken mit den genannten festen Partikeln, verbessern, sind die üblicherweise als Gleitmittel bezeichneten höheren aliphatischen Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse, Metallseifen sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,01 bis 0,25 Gew.-%. Ein insbesondere für die oben genannten, in der Siegelschicht verwendeten, Polymere geeignetes aliphatisches Säureamid ist Erucasäureamid.

Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie kann zusätzlich zu der Außenschicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven und der Siegelschicht auch eine oder mehrere EVOH-haltige Schichten zur Verbesserung der Sauerstoffsperreigenschaften enthalten, wobei die EVOH-haltige Schichten bevorzugt wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen EVOH-haltigen Schicht, eines EVOH mit wenigstens 85 und höchstens 40 Mol-% Vinylacetat, das zu wenigstens 90 % verseift ist, enthalten. In einer besonders bevorzugten Form ist eine EVOH-haltige Schicht unmittelbar zwischen zwei polyamidhaltigen Schichten angeordnet, von denen eine die Außenschicht sein kann.

Die erfindungsgemäße Folie kann zusätzlich zu der Außenschicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven, und gegebenenfalls der oder den EVOH-haltige(n) Schicht(en) und der Siegelschicht ein oder mehrere haftvermittelnde Schichten enthalten. Eine solche haftvermittelnde Schicht ist bevorzugt ein

Kaschierklebstoff auf Basis von Polyurethanen oder Polyesterurethanen oder ein extrudierbarer Haftvermittler. Als extrudierbarer Haftvermittler werden bevorzugt modifizierte Polyolefine eingesetzt. In bevorzugter Form sind dies Polyolefine mit Carboxylgruppen, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisate oder Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate, die mit mindestens einem Monomer aus der Gruppe der α,β -einfach ungesättigten Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säureanhydriden, Säureestern, Säureamiden und Säureimiden, gepfropft sind. Als extrudierbare Haftvermittler können daneben Copolymerisate von Ethylen mit α,β -einfach ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Metallsalze mit Zink oder Natrium und/oder deren Alkyl(C_1 - C_4)ester oder entsprechende Pfropfpolymeren auf Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisate, die mit einem Monomer der genannten ungesättigten Säuren pfropfpolymerisiert sind, zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt sind Polyolefine mit aufgefropftem α,β -einfach ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid gepfropfte Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisate. Im allgemeinen weisen die durch einen Haftvermittler verbundenen Schichten keine genügend hohe Adhäsion zueinander auf. Es können jedoch auch Haftvermittlerschichten zwischen zwei direkt coextrudierbaren Schichten zum Einsatz kommen, um etwa die Flexibilität der Folie zu beeinflussen.

Es ist grundsätzlich auch möglich, die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie neben der Außenschicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven, gegebenenfalls der oder den EVOH-haltige(n) Schicht(en) und der Siegelschicht und/oder ein oder mehreren haftvermittelnden Schichten mit einer inneren Schicht auszustatten, die in der Zusammensetzung der Außenschicht entspricht. Ein solches Vorgehen bringt jedoch im Hinblick auf die im Sinne der Aufgabe angestrebten Eigenschaften keinerlei Vorteile.

Zusätzlich zu der Außenschicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven, gegebenenfalls der oder den EVOH-haltige(n) Schicht(en) und der Siegelschicht und/oder ein oder mehreren haftvermittelnden Schichten, kann die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie noch weitere polymere Schichten enthalten.

Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie läßt sich auf üblichen Anlagen zur Produktion von mehrschichtigen Folien herstellen.

10 Dabei besteht die Möglichkeit, alle oder einen Teil der Schichten gemeinsam zu co-extrudieren, d.h. die Polymere dieser Schichten als Schmelzeströme zusammenzuführen und in geschmolzener Form durch eine gemeinsame Düse strömen zu lassen. Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie läßt sich aber auch durch Extrusionsbeschichtung, das heißt dem Auftrag der Siegelschicht oder einem Teil der darin ent-

15 haltenen Schichten in geschmolzenem Zustand auf einen vorgefertigten Trägerfilm, herstellen. Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie läßt sich auch durch Extrusionskaschierung, das heißt dem Auftrag einer oder mehrerer Schichten als Schmelze zwischen den vorgefertigten Trägerfilm und weitere vorgefertigte Schichten auf der Siegelseite der Folie herstellen.

20 Werden Trägerfilm und Siegelschicht getrennt vorgefertigt, so können sie auch durch Verwendung eines Kaschierklebstoffs verbunden werden. Die gesamte mehrschichtige Folie oder Teilverbunde können dabei sowohl mit der Blasfilm- als auch der Flachfilmtechnologie hergestellt werden.

25 Vorteilhaft ist bei den Verfahren der Extrusionsbeschichtung, Extrusionskaschierung und Klebstoffkaschierung eine Coextrusion des Trägerfilms, der wenigstens neben der Außenschicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen

30 Additiven, gegebenenfalls die EVOH-haltige(n) Schicht(en) und die Siegelschicht

und/oder ein oder mehrere haftvermittelnde Schichten sowie gegebenenfalls weitere Schichten umfaßt.

5 Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie kann auch nach der Extrusion einem Reckvorgang unterzogen werden. Die Orientierung kann nur in Längsrichtung, nur in Querrichtung, zuerst in Längs- und anschließend in Querrichtung, simultan in Längs- und Querrichtung oder in Kombinationen aus diesen Schritten erfolgen. Dabei kann die Reckung für die gesamte mehrschichtige Folie oder für Teilverbunde daraus, insbesondere die Außenschicht, durchgeführt werden.

10

Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie kann zwischen zwei inneren Schichten mit einer Schicht aus einem Metalloxid oder Nichtmetalloxid, darstellbar als AOx, versehen werden. Diese Schicht weist vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 200 nm auf. In genannter Summenformel liegt x zwischen 1 und 2,5; A ist vorzugsweise
15 Silizium, Eisen oder Aluminium.

Die erfindungsgemäße Folie kann auch auf der Außenseite, der Innenseite oder zwischen einzelnen Schichten bedruckt sein.

20

Mit der erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folie gelingt es überraschenderweise, eine Folie bereitzustellen, die sowohl hochtransparent und außen hochglänzend ist, als auch eine hohe Temperaturbeständigkeit und Gleitfähigkeit auf der Außenseite aufweist. Es war nicht zu erwarten, daß die Folie durch den mehrschichtigen Aufbau darüberhinaus auch eine hohe mechanische Flexibilität bei ausgezeichneter Knick-
25 bruch- und Durchstichfestigkeit erreicht.

Die erfindungsgemäße Folie läßt sich durch den mehrschichtigen Aufbau problemlos sowohl auf Flachfolien- als auch auf Blasfolienanlagen üblicher Bauart produzieren und ermöglicht produzierenden Betrieben somit eine erhöhte Flexibilität in der
30 Maschinenbelegung. Flachfolien nach dem Stand der Technik weisen bei gleichen optischen Eigenschaften eine erhebliche Blockneigung sowohl auf der Fertigungs-

maschine als auch auf Verpackungsmaschinen auf. Blasfolien üblicher Ausführung für die vorliegende hochbeanspruchte Anwendung erreichen die optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie nicht.

- 5 Die erfindungsgemäße Folie läßt sich preisgünstig fertigen. Es kann der Einsatz teurer Rohstoffe wie Copolyamide und nanodisperse Füllstoffe minimiert werden. Überraschend ist das gegenüber Folien nach dem Stand der Technik, die solche Stoffe in deutlich größeren Anteilen enthalten, sogar noch erheblich verbesserte Eigenschaftsbild.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen mehrschichtige Folie zur vorzugsweise maschinellen Verpackung von Lebensmitteln, insbesondere zur Herstellung von Beuteln auf Schlauchbeutelmaschinen sowie als Mulden- und Deckelfolie in Thermoform-Füll-Siegel-Maschinen.

15

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

Ein Trägerfilm mit dem Aufbau PA6 in der Dicke 50 µm wird auf einer Flachfolien-
anlage mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 30 m/min und einer Gießwalzen-
temperatur von 30°C vorgefertigt und über einen Kaschierkleber mit einer Schicht-
dicke von 2 µm mit einer 70 µm dicken Siegelschicht aus einem Gemisch aus jeweils
50 Gew.-% PE-LLD und PE-LD zu einem Laminat mit dem Aufbau
PA//Kleber//(50 % PE-LLD + 50 % PE-LD) verbunden. Das Ethylen/Buten-Copoly-
merisat (LLDPE) hat eine Dichte von 919 g/cm³, einen Schmelzpunkt von 124°C so-
wie einen MFR von 4,4 g/10min bei 190°C und 2,16 kg und ist ausgerüstet mit
500 ppm Erucasäureamid und 1000 ppm Siliziumoxid der mittleren Teilchengröße
15 µm, das additivfreie LDPE eine Dichte von 920 g/cm³, einen Schmelzpunkt von
108°C und einen MFR von 1 g/10 min bei 190°C und 2,16 kg. Der Kaschierkleber ist
ein polyurethanbasierendes System. Das verwendete Polyamid ist PA6 mit einem
Kristallitschmelzpunkt von 220°C und einer relativen Viskosität in 98 %iger
Schwefelsäure von 3,6. Es enthält 600 ppm Ethylen-Bisstearylamid und ist mit
Talkum nukleiert.

Vergleichsbeispiel 2

Die Folie aus Vergleichsbeispiel 1. wird mit einer Gießwalzentemperatur von 100°C
gefertigt. Alle anderen Bedingungen entsprechen Vergleichsbeispiel 1.

Beispiel 3

Mit den Fertigungsbedingungen wie in Vergleichsbeispiel 2. wird eine Folie herge-
stellt, deren Trägerfilm den Aufbau (PA6 + 0,4 % Montmorillonit)//PA6 mit den
Dicken 15 µm//35 µm hat. Alle weiteren Bedingungen entsprechen Vergleichsbei-
spiel 1. Beim eingesetzten Montmorillonit betrug die kleinste Ausdehnung der
Teilchen im Mittel 10 nm, die größte Ausdehnung im Mittel 1000 nm.

Beispiel 4

Kaschierfolie aus Beispiel 3. mit einem Trägerfilm des Aufbaus (PA6 + 0,8 % Montmorillonit gemäß Beispiel 3)/PA6 in den Dicken 15 µm//35 µm.

5 **Beispiel 5**

Kaschierfolie aus Beispiel 3. mit einem Trägerfilm des Aufbaus (PA6 + 1,2 % Montmorillonit gemäß Beispiel 3)/PA6 in den Dicken 15µm//35 µm.

Beispiel 6

10 Kaschierfolie aus Beispiel 3. mit einem Trägerfilm des Aufbaus (PA6 + 1,6 % Montmorillonit gemäß Beispiel 3)/PA6 in den Dicken 15 µm//35 µm.

Beispiel 7

15 Kaschierfolie aus Beispiel 3. mit einem Trägerfilm des Aufbaus (PA6 + 2,0 % Montmorillonit gemäß Beispiel 3)/PA6 in den Dicken 15 µm//35 µm.

Vergleichsbeispiel 8

Kaschierfolie aus Vergleichsbeispiel 2. mit einem Trägerfilm des Aufbaus (PA6 + 0,8 % Montmorillonit gemäß Beispiel 3) in der Dicke 50 µm.

20 **Vergleichsbeispiel 9**

Kaschierfolie aus Vergleichsbeispiel 2. mit einem Trägerfilm des Aufbaus PA6/IPDI in der Dicke 50 µm. Das verwendete Copolyamid hat einen Schmelzpunkt von 210°C. Es ist nicht nukleiert. Das Copolyamid ist mit 2000 ppm eines synthetischen Siliziumdioxid als Antiblockmittel ausgestattet. Das verwendete Siliziumdioxid hat
25 einen Partikeldurchmesser von ca. 8 µm.

An den gefertigten Mustern wurden die folgenden physikalischen und anwendungs-
technischen Eigenschaften wie folgt gemessen:

- Das Reibungsverhalten nach DIN 53 375. Gemessen werden die Reibkoeffizienten für die Haftreibung zwischen Folie und Folie. Es wird stets die Polyamidaußenseite der beispielhaften Folien untersucht. Die Messung wurde bei 23°C durchgeführt. Zusätzlich wurde bei 50°C gemessen. Hierbei wurde unterschieden, ob die Folie in der Meßapparatur verblockt oder nicht, d.h. ob es zu einer Gleitbewegung kommt.
- Die Durchstichfestigkeit als die zum Durchstechen einer membranartig aufgespannten Folie mit einem spitzen Prüfdorn von der Siegelseite aus notwendige Kraft, der notwendige Weg sowie die notwendige Arbeit. Dabei ist die Durchsticharbeit für die Beurteilung der Festigkeit gegenüber spitzen Gegenständen in der Praxis erfahrungsgemäß am besten geeignet. Die Messung erfolgt mit einer elektronischen Zugprüfmaschine der Klasse 1 nach DIN 51 221 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min. Dazu werden aus der Folie kreisförmige Muster mit einem Durchmesser von 80 mm entnommen und membranartig in die einen Durchmesser von 50 mm aufweisende Probenhalterung des Prüfgerätes eingespannt. Der Prüfdorn ist aus Metall gefertigt und hat einen Durchmesser von 2 mm. An seiner Spitze verjüngt er sich über eine Länge von 5 mm auf einen Durchmesser von 1 mm, wobei der vordere Teil mit einem Radius von 0,5 mm abgerundet ist. Die Durchsticharbeit ergibt sich durch Integration der auf den Prüfdorn wirkenden Kraft über den von ihm zurückgelegten Weg bis zum Versagen der Folie. Sämtliche Untersuchungsschritte wurden bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit vorgenommen. Die Prüfungen wurden jeweils an drei Mustern durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt.
- Die Knickbruchfestigkeit bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchte von 50 %, indem ein Probenzuschnitt einlagig zu einem Zylinder der Länge 198 mm und einem Umfang von 280 mm aufgerollt und beidseitig in entsprechend geformten Halterungen eingespannt wird. Die freie Länge des von der Folie geformten Zylinders zwischen den Halterungen beträgt 192 mm. Unter gleichzeitiger Drehung um 440° um die den Zylinder beschreibende Symmetrie-

achse werden die Halterungen mit einer gegebenen Zahl von Zyklen und einer Frequenz von 35 Zyklen pro Minute auf einen Abstand von 40 mm einander angenähert. Die zu prüfenden Folien werden zuvor 7 Tage in einem Klima von 23°C und 50 % relativer Luftfeuchte gehalten. Die Zahl der auf diese Weise in der Folie nach der vorgegebenen Zahl von Hüben entstandenen Knickbrüche lässt sich durch einseitiges Benetzen der Folie mit Ammoniaklösung bei gleichzeitigem Kontakt der anderen Folienseite zu einem Bogen Lichtpauspapier bestimmen. Die Zahl der nach 15 min erkennbaren, durch Ammoniak hervorgerufenen, blau-schwarzen Flecken auf dem Lichtpauspapier wird der Zahl der Knickbrüche im untersuchten Folienabschnitt zugeordnet. Der Wert wird dabei als Durchschnitt der Einzelwerte aus zwei Prüfmustern gewonnen

- Die Trübung nach ASTM D 1003.
- Der Glanz auf der Polyamidaußenseite der Folie unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530.

Die Ergebnisse sind in untenstehenden Tabellen zusammengefaßt:

Merkmal (Einheit)	Beispiel (Bsp.)oder Vergleichsbeispiel (Vgl.)								
	Vgl. 1	Vgl. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6	Bsp. 7	Vgl. 8	Vgl. 9
Glanz (Glanzeinheiten)	161	115	145	153	162	160	158	164	163
Trübung (%)	4,1	11,7	6,4	4,9	4,6	4,4	4,3	4,2	4,0
Lochzahl nach 250 Hieben	2	4,5	4,5	5	6,5	6	8,5	15	13,5
Durchsticharbeit (N cm)	2,1	1,6	1,7	1,6	1,4	1,5	1,3	1,1	1,3
Haftreibungskoeffizient Folie/Folie 23°C (-)	1,56	0,35	0,31	0,34	0,33	0,34	0,32	0,31	1,70
Haftreibungskoeffizient Folie/Folie 50°C (-)	blockt	blockt nicht	blockt nicht	blockt nicht	blockt nicht	blockt nicht	blockt nicht	blockt nicht	blockt
Produzierbarkeit	nein *	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein *	nein *

Eigenschaften der Beispiele und Vergleichsbeispiele

5

* Erläuterungen zur Produzierbarkeit:

Vergleichsbeispiel 8: Die Folie ist so spröde, daß es beim Randbeschnitt wiederholt zum Abriß der Folie kommt.

0

Vergleichsbeispiele 1 und 9: Die Folie läßt sich nicht ohne Verblockung im Kaschierwerk verarbeiten; die Folie schrumpft auf dem Wickel und liegt nicht plan.

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Folie mit einer Außenschicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven, wobei der Anteil dieser Schichten aus Polyamid in Summe mindestens 20 % der Dicke der gesamten Folie beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Außenschicht in dem Polyamid dispergierte Partikel enthält, deren kleinste in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Teilchen im zahlengewichteten Mittel aller Teilchen in wenigstens einer, für jedes Teilchen beliebig wählbaren Richtung eine Ausdehnung von nicht mehr als 100 nm aufweisen, wobei der Gewichtsanteil der Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht der die Außenschicht bildenden Zusammensetzung zwischen 0,1 % und 3,0 % liegt und die Dicke der Außenschicht höchstens 30 % der Gesamtdicke der mehrschichtigen Folie und höchstens 60 % der Gesamtdicke aller Polyamid enthaltenden Schichten beträgt.
2. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht und jede weitere aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven bestehende Schicht Polyamid aus der Gruppe Polyamid 6, Polyamid 10, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6I, Polyamid 612, Polyamid 6/66, Polyamid 6I/6T, Polyamid MXD6, Polyamid 6/6I, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/IPDI, Copolymeren der diese Polymere bildenden Monomere oder Mischungen dieser Polymere oder Copolymere enthält.
3. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht und jede weitere aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven bestehende Schicht jeweils mindestens 80 Gew.-% Polyamid 6, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Schicht, enthalten.

4. Mehrschichtige Folie einem der nach Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht und jede weitere aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven bestehende Schicht außer Polyamid 6 kein weiteres Polyamid enthalten.
- 5
5. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Partikel in der Außenschicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der die Außenschicht bildenden Zusammensetzung, zwischen 0,2 % und 2,0 % beträgt.
- 10
6. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die in Außenschicht dispergierten Partikel Teilchen aufweisen, die in zwei senkrecht zueinander stehenden, für jedes Teilchen beliebig wählbaren Richtungen jeweils eine Ausdehnung von wenigstens dem Zehnfachen der Ausdehnung der Teilchen in der Richtung mit der geringsten Ausdehnung aufweisen.
- 15
7. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in Außenschicht dispergierten Partikel Schichtsilikate sind.
- 20
8. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere EVOH-haltige Schichten enthält.
- 25
9. Mehrschichtige Folie (M) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine EVOH-haltige Schicht unmittelbar zwischen zwei polyamidhaltigen Schichten, von denen eine die Außenschicht sein kann, angeordnet ist.

10. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wenigstens einschichtige Siegelschicht auf der der Außenschicht abgewandten Seite der mehrschichtige Folie aufweist.
- 5 11. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere haftvermittelnde Schichten enthält.
12. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu der Außenschicht und einer oder mehreren weiteren, aus Polyamid und gegebenenfalls üblichen Additiven bestehende Schichten sowie gegebenenfalls einer oder mehrerer EVOH-haltiger Schichten, einer oder mehrer Siegelschichten sowie einer oder mehrerer haftvermittelnder Schichten zusätzlich eine oder mehrere weitere polymere Schichten oder zwischen zwei inneren Schichten eine Schicht aus einem Metalloxid oder Nichtmetalloxid enthält.
- 15 13. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens Außenschicht, gegebenenfalls auch mehrere oder alle Schichten nach der Extrusion einem Reckvorgang nur in Längsrichtung, nur in Querrichtung, zuerst in Längs- und anschließend in Querrichtung, simultan in Längs- und Querrichtung oder Kombinationen daraus unterzogen werden.
- 20 14. Verwendung einer mehrschichtigen Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Verpackung von Lebensmitteln.
- 25

**Hochglänzende flexible mehrschichtige Folie mit Außenschicht aus Polyamid
enthaltend nanodispersen Füllstoff**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft eine flexible, mehrschichtige Folie mit einer Außenschicht im wesentlichen aus Polyamid, das zwischen 0,1 und 3,0 % eines nanodispersen Füllstoffs enthält und wenigstens einer weiteren Schicht aus Polyamid ohne einen solchen Füllstoff. Die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie ist auf Flach- und Blasfolienanlagen herstellbar und zeichnet sich durch einen hervorragenden Glanz und eine gute Transparenz bei gleichzeitig hoher Zähigkeit, Durchstichfestigkeit und Flexibilität aus.